

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-125931
(43)Date of publication of application : 11.05.1999

(51)Int.CI. G03G 9/08
G03G 9/087
G03G 15/08
G03G 15/08

(21)Application number : 09-305059 (71)Applicant : TOMOEGAWA PAPER CO LTD
(22)Date of filing : 21.10.1997 (72)Inventor : MATSUMOTO KEN
TOTSKA HIROMI
KANAMARU MASASHI
SANO AKIHIRO

(54) NONMAGNETIC TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a nonmagnetic toner that does not fuse onto a layer regulating member, a developing roll, etc., in a copying machine.

SOLUTION: The nonmagnetic toner is used in a nonmagnetic one-component developing method, by which an electrostatic latent image is developed using a developing device with a layer regulating member disposed in press contact with the surface of a developing roll so as to uniformly coat the surface of the roll with the nonmagnetic toner supplied to the roll and the developed image is transferred to a transfer material. The roundness of the nonmagnetic toner is 0.70-0.90. In the particle distribution of the toner, the ratio of the volume average particle diameter to the number average particle diameter is ≤ 1.20 . Particles of $\leq 4 \mu\text{m}$ in the number particle size distribution account for $\leq 12\%$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3225218

[Date of registration] 24.08.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-125931

(43)公開日 平成11年(1999)5月11日

(51)Int.Cl. ^a	識別記号	F I
G 0 3 G 9/08		G 0 3 G 9/08
9/087		15/08
15/08	5 0 4	5 0 4 D
	5 0 7	5 0 7 L
		9/08
		3 2 1
		3 7 5

審査請求 未請求 請求項の数7 FD (全6頁)

(21)出願番号	特願平9-305059	(71)出願人 000153591 株式会社巴川製紙所 東京都中央区京橋1丁目5番15号
(22)出願日	平成9年(1997)10月21日	(72)発明者 松本 建 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社 巴川製紙所技術研究所内
		(72)発明者 戸塚 博己 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社 巴川製紙所技術研究所内
		(72)発明者 金丸 政司 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社 巴川製紙所技術研究所内
		(74)代理人 弁理士 高橋 淳一
		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非磁性トナー

(57)【要約】

【課題】 複写機の層規制部材、現像ローラー等に融着しない非磁性トナーを提供すること。

【解決手段】 現像ローラー上に非磁性トナーを供給し、該現像ローラーの表面に該非磁性トナーを均一に塗布するため、該現像ローラーの表面に圧接するように配置された層規制部材によって構成される現像装置を用い、静電潜像を現像し、ついで転写材に転写を行う非磁性一成分現像方法に用いる非磁性トナーであって、前記非磁性トナーの真円度が0.70~0.90であり、かつ前記非磁性トナーの粒子分布において、体積平均粒子径/個数平均粒子径が1.20以下、個数粒度分布における4 μ m以下の粒子が12%以下であることを特徴とする非磁性トナー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 現像ローラー上に非磁性トナーを供給し、該現像ローラーの表面に該非磁性トナーを均一に塗布するために該現像ローラーの表面に圧接するように配置された層規制部材によって構成される現像装置を用い、静電潜像を現像し、ついで転写材に転写を行う非磁性一成分現像方法に用いる非磁性トナーであって、前記非磁性トナーの真円度が0.70～0.90であり、かつ前記非磁性トナーの粒子分布において、体積平均粒子径／個数平均粒子径が1.20以下、個数粒度分布における4μm以下の粒子が12%以下であることを特徴とする非磁性トナー。

【請求項2】 体積平均粒子径が6～9μmであることを特徴とする請求項1に記載の非磁性トナー。

【請求項3】 非磁性トナーの個数平均分子量(Mn)が3500以上であることを特徴とする請求項1に記載の非磁性トナー。

【請求項4】 非磁性トナーの主成分である結着樹脂のガラス転移温度が57℃以上、フロー軟化点が125～146℃、酸価が30mgKOH/g以下であることを特徴とする請求項1に記載の非磁性トナー。

【請求項5】 少なくとも疎水性シリカを0.3～3重量%トナー粒子表面に付着することを特徴とする請求項1に記載の非磁性トナー。

【請求項6】 疎水性シリカのBET比表面積が100m²/g以上であることを特徴とする請求項1に記載の非磁性トナー。

【請求項7】 非磁性トナーの主成分である結着樹脂のピッカース硬度が15HVO.01(10g)以上であることを特徴とする請求項1に記載の非磁性トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真法等により感光体上に形成される静電潜像の現像に用いられる非磁性一成分トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より電子写真法等に使用される現像方式としては、結着樹脂を主成分とする絶縁性微粉末、すなわち絶縁性トナーと磁性キャリアとを摩擦により帯電させ、感光体上に形成した静電潜像を磁気ブラシにより現像する二成分現像方式と、磁性一成分トナーで現像する磁性一成分現像方式及び非磁性一成分トナーを現像ローラー上に薄層で形成させ、感光体と接触又は非接触で現像するいわゆる非磁性一成分現像方式が知られている。

【0003】 この非磁性一成分現像方式では、良好な可視画像を得るために二成分現像方式と同様に、非磁性一成分トナーに十分な帯電量を付与することが必要であり、また、現像ローラー上の非磁性一成分トナーの厚さを均一にコントロールすることが必要不可欠である。そし

て、このような特性を得るために、通常現像ローラーにゴム又は金属製のブレード部材を圧接して用い、また、非磁性一成分トナーとしては従来からの二成分現像トナーと同様に、結着樹脂としてポリスチレン、スチレンーアクリル共重合体、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂等が適宜用いられ、これにニグロシン染料、第4級アンモニウム塩、含金アゾ染料等の帶電制御剤を含有したトナーが用いられている。しかしながら、上記の如きトナーを用いても十分な帶電量を付与するためには、ブレードの圧接力をある程度高くする必要があり、この場合トナーへの電荷付与は十分となり初期現像特性は良好であるが、現像が繰り返し行われるうちにブレード部材や現像ローラー表面の磨耗が著しくなり、それらの表面の凹凸が発生し、この凹凸のためにトナーがブレード部材と現像ローラー間を通過する際に与えられる力が不均一となったり、部分的に現像剤層が厚くなるなどして、トナーが必要とする電荷量が不足してしまい、画像上に濃度ムラやカブリを発生させていた。

【0004】

【発明が解決使用とする課題】 また、従来の非磁性一成分トナーでは、高いブレード圧接力のために現像ローラーにトナーが圧力や摩擦熱等により融着する現象、いわゆるスリープ融着を生じるという問題があった。更に、ブレード部材が金属製の場合は、ブレードにもトナーが融着して帶電付与が不十分となったり、トナー層厚が不均一となる問題を生ずることがあった。

【0005】

【問題を解決するための手段】 本発明は、現像ローラー上に非磁性トナーを供給し、該現像ローラーの表面に該非磁性トナーを均一に塗布するために該現像ローラーの表面に圧接するように配置された層規制部材によって構成される現像装置を用い、静電潜像を現像し、ついで転写材に転写を行う非磁性一成分現像方法に用いる非磁性トナーであって、前記非磁性トナーの真円度が0.70～0.90であり、かつ前記非磁性トナーの粒子分布において、体積平均粒子径／個数平均粒子径が1.20以下、個数粒度分布における4μm以下の粒子が12%以下であることを特徴とする非磁性トナーである。この非磁性トナーは体積平均粒子径が6～9μmであり、また非磁性トナーの個数平均分子量(Mn)が3500以上であることが好ましい。

【0006】 本発明の非磁性一成分トナーに使用される結着樹脂の具体的組成としては、スチレン、α-メチルスチレン、クロルスチレン等のスチレン類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル等ステアリル等のメタクリル酸エステル、メタクリル酸グリシジル、アクリロニトリル、

マレイン酸、マレイン酸エステル、塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニル系単量体を単独重合したもの、又は共重合したスチレン系樹脂、アクリル樹脂等のビニル系樹脂や、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。

【0007】ポリエステル樹脂、特にテトラヒドロフラン不溶分を2~30重量%含有するポリエステル樹脂が好ましい。テトラヒドロフラン不溶分の含有量が2重量%未満のポリエステル樹脂を用いたトナーでは、特に高分子側の樹脂強度が弱く、融着発生までの時間が短くなったり、定着特性における非オフセット範囲が狭すぎてしまい、実用特性が得られなくなる。また、テトラヒドロフラン不溶分の含有量が30重量%より多いポリエステル樹脂を用いたトナーでは、内添材料のトナー中における分散性が極端に低下する箇所ができやすくなり、このようなトナーは現像特性において、かぶりが生じやすくなる。結着樹脂は、ガラス転移温度が57℃以上、フロー軟化点が125~146℃、特に130~140℃のものが好ましい。また、酸価が30mg KOH/g以下、特に20mg KOH/g以下のものが好ましい。さらに、ビックアース硬度が15HV0.01(10g)以上のものを単独もしくは2種以上混合して使用することが好ましい。なお、ここでいうビックアース硬度とは、結着樹脂を高圧プレスにより500kg/cm²で圧縮固化した試料、又は180℃のオーブン中にて溶融後、室温放置により固化した試料をJIS B7725及びJIS Z2244による方法によって求められるものである。

【0008】着色剤としては、カーボンブラック、アニリンブルー、カイコオイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマンブルー、デュポンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンノサレート、ランプブラック、ローズベンガル及びこれらの混合物等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。着色剤の添加量は結着樹脂100重量部に対して1~20重量部である。本発明の非磁性トナーは、所望により他の成分、例えば帶電制御剤、低分子量ポリプロピレン、カルナバワックス等の定着助剤を含有していてもよい。

【0009】本発明の非磁性トナーは、体積平均粒子径が6~9μmであることが好ましい。体積平均粒子径が、これより小さい場合は十分な流動性が得られない場合がある。またこれより大きい場合は、細線、文字等の画素の再現性が悪くなる場合がある。体積平均粒子径/個数平均粒子径は1.20以下、好ましくは1.12以下である。また、個数粒度分布における4μm以下の粒子が12.0%以下、好ましくは9%以下である。これらの範囲外の場合は、流動性の低下が起こりやすく、融着が発生しやすくなる。トナーの真円度は0.70~

0.90、好ましくは0.80~0.88である。0.70未満では、流動性の低下、帶電性の不均一、トナー攪拌における磨耗過多が起こりやすくなり、トナーの融着が発生しやすくなる。一方、0.90より大きいと、クリーニング不良が発生したり、帶電立ち上がり性が低下しやすくなる。また、非磁性トナー個数平均分子量(Mn)は3500以上であることが好ましく、3500未満の場合はトナー粒子の硬度が低いため摩擦熱によって現像ローラーやブレードに融着しやすくなる。なお、前記非磁性トナーの体積平均粒子径及び個数粒度はコールターカウンターによって測定することができる。

【0010】本発明におけるトナー粒子の真円度は以下の方法で測定した。真円度は次式で規定する。

$$【数1】 M = (4\pi S) / L^2 \quad (1)$$

S: トナーの投影面積

L: トナーの周囲長

トナー粒子をSEMの2000倍にて撮影する。得られた写真で、トナーを画像解析し、トナーの投影面積(S)及び周囲長(L)を求め(1)式により真円度

(M)を求める。サンプリング数は100個とし、その平均値を本発明でいう真円度とする。本発明の非磁性トナーは、粉碎時にジェットミル粉碎後、分級したものについて、ハイブリダイザーによって、ラウンドエッジ化処理を施したり、機械的粉碎法を用い、粉碎条件、粉碎回数を調整することにより真円度を制御することができる。

【0011】本発明の非磁性トナー中の疎水性シリカの含有量は、0.3~3.0重量%、好ましくは0.5~1.5重量%である。疎水性シリカの含有量が0.3重量%より少ないと、トナーの流動性が悪化したり、トナー同士が凝集しやすくなり、均質な帶電性が得られないことがある。一方、3.0重量%より多いと、トナーから遊離しやすくなり、連続複写時において、現像機を構成する部材、特に層規制部材、現像ローラー、感光体に付着し、定着特性が悪くなることがある。疎水性シリカは、そのBET比表面積が100m²/g以上、特に130m²/g以上であることが好ましい。疎水性シリカのBET比表面積が100m²/g未満のときは、高い流動性が得られにくいため、連続複写におけるトナー劣化が発生し、融着が発生しやすくなる。また、疎水性シリカがトナーから遊離しやすくなり、遊離シリカが現像ローラー、感光体等に付着し、その付着物を起点として、トナーが黒点上に付着、あるいはフィルミングを起こす場合があり、正常な現像特性が得られなくなることがある。トナーの表面には、疎水性シリカ以外にも、アルミナ、酸価チタン、タルク、クレー、炭酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸リチウム等を使用することができる。

【0012】【作用】連続撮像において、現像に供する50に十分安定した現像剤層を現像ローラー上に形成するた

めには、層規制部材への非磁性トナーの融着を防ぐことが必要である。この目的のために、トナーの真円度が0.70～0.90で、粒子分布における体積平均粒子径／個数平均粒子径が1.20以下、個数粒度分布における4μm以下の粒子が12%以下であり、体積平均粒子径が6～9μm、非磁性トナーの個数平均分子量(Mn)が3500以上、非磁性トナーの結着樹脂のビックアース硬度が15HV0.01(10g)以上である非磁性トナーで、その表面にBET比表面積が100m²/g以上の疎水性シリカを0.3～3重量%トナー粒子表面に付着させた非磁性トナーを、現像ローラー上に非磁性トナーを供給し、該現像ローラーの表面に該非磁性トナーを均一に塗布するために該現像ローラーの表面に圧接するように配置された層規制部材によって構成される現像装置を用い、静電潜像を現像し、ついで転写材に転写を行う非磁性一成分現像方法、もしくは、その非磁性トナーを用いる現像方法であれば融着発生のない安定したトナー層を得ることができ、長期にわたり良好な現像製を保つことが可能となる。

【0013】

【実施例】次に、本発明を実施例に基づき詳細に説明する。なお、実施例及び比較例中の「部」は「重量部」を示す。

実施例1

下記の配合で、原料の混合、溶融混練、機械的粉碎法による粉碎、分級を行い、トナー粒子を得た後、BET比表面積200m²/gの疎水性シリカ(ワッカー社製、H-3004)を1.0重量%外添して本発明の非磁性トナーを得た。この非磁性トナーの真円度は0.84、体積平均粒子径／個数平均粒子径は1.12、個数粒度分布における4μm以下の粒子は7%、体積平均粒子径は7.5μm、個数平均分子量(Mn)は3700であった。また、ポリエステル樹脂AのT_gは60℃、フロー軟化点は133℃、酸価は18mgKOH/g、ビックアース硬度は16.2HV0.01(10g)であった。

・ポリエステル樹脂A (三井東圧社製 XPE-1954)	100部
・カーボンブラック (三菱化学社製 MA-100)	8部
・クロム錯塩系荷電制御剤 (保土ヶ谷化学工業社製 T-95)	2部
・ポリプロピレンワックス (三洋化成工業社製 ビスコール660P)	2部

【0014】実施例2

ポリエステル樹脂Aの代わりにポリエステル樹脂B(三菱レイヨン社製FC-1005)を使用した以外は、実施例1と同様にして本発明の非磁性トナーを得た。この非磁性トナーの真円度は0.81、体積平均粒子径／個数平均粒子径は1.10、個数粒度分布における4μm

以下の粒子は10%、体積平均粒子径は6.9μm、個数平均分子量(Mn)は3300であった。また、ポリエステル樹脂BのT_gは60℃、フロー軟化点は126℃、酸価は9mgKOH/g、ビックアース硬度は14.6HV0.01(10g)であった。

【0015】実施例3

ポリエステル樹脂Aの代わりにスチレンアクリル樹脂A(藤倉化成社製TTR-1221)を使用した以外は、実施例1と同様にして本発明の非磁性トナーを得た。この非磁性トナーの真円度は0.89、体積平均粒子径／個数平均粒子径は1.14、個数粒度分布における4μm以下の粒子は12%、体積平均粒子径は7.2μm、個数平均分子量(Mn)は8000であった。また、スチレンアクリル樹脂AのT_gは62℃、フロー軟化点は137℃、酸価は1mgKOH/g、ビックアース硬度は16.8HV0.01(10g)であった。

【0016】実施例4

実施例1と同じ原料を用い、機械的粉碎法による粉碎条件を調整して、本発明の非磁性トナーを得た。この非磁性トナーの真円度は0.85、体積平均粒子径／個数平均粒子径は1.10、個数粒度分布における4μm以下の粒子は6%、体積平均粒子径は7.1μm、個数平均分子量(Mn)が3700であった。

【0017】実施例5

実施例1において、分級条件のみを変更して、真円度が0.62、体積平均分子量／個数平均分子量が1.11、個数粒度分布における4μm以下の粒子が7%、個数平均分子量(Mn)が3700の非磁性トナーを得た。更に該非磁性トナーについて、ハイブリタイザ処理によるラウンドエッジ化し、本発明の非磁性トナーを得た。この非磁性トナーの真円度は0.79、体積平均粒子径／個数平均粒子径は1.14、個数粒度分布における4μm以下の粒子は9%、体積平均粒子径は7.4μm、個数平均分子量(Mn)は3700であった。

【0018】実施例6

BET比表面積260m²/gの疎水性シリカ(日本エアロジル社製、R-812)を用い、その他は実施例1と同様にして本発明の非磁性トナーを得た。

実施例7

BET比表面積200m²/gの疎水性シリカ(キャボット社製、TS-530)を用い、その他は実施例1と同様にして本発明の非磁性トナーを得た。

実施例8

疎水性シリカの外添量を1.0重量%から0.5重量%に変更した以外は実施例1と同様にして本発明の非磁性トナーを得た。

【0019】実施例9

ポリエステル樹脂Aの代わりに、ポリエステル樹脂C(三菱レイヨン社製FC-890)を使用した以外は実施例1と同様にして本発明の非磁性トナーを得た。この

非磁性トナーの真円度は0.88、体積平均粒子径／個数平均粒子径は1.11、個数粒度分布における4 μm 以下の粒子は10%、体積平均粒子径は6.7 μm 、個数平均分子量(Mn)は3200であった。また、ポリエスチル樹脂CのTgは61°C、フロー軟化点は116°C、酸価は13mg KOH/g、ビッカース硬度は13.9HV0.01(10g)であった。

【0020】比較例1

実施例5のハイブリダイザー処理を施さない真円度。0.62の非磁性トナーをそのまま比較用のトナーとした。

比較例2

実施例1において、分級条件のみを変更して真円度が0.85、体積平均粒子径／個数平均粒子径が1.30、個数粒度分布における4 μm 以下の粒子が12%、体積平均粒子径が7.0 μm 、個数平均分子量(Mn)が3700の比較用の非磁性トナーを得た。

比較例3

実施例1において、分級条件のみを変更して真円度が0.80、体積平均粒子径／個数平均粒子径が1.26、個数粒度分布における4 μm 以下の粒子が22%、体積平均粒子径が7.0 μm 、個数平均分子量(Mn)が3700の比較用の非磁性トナーを得た。

比較例4

スチレンアクリル樹脂、カーボンブラック及びクロム錯塩系電荷制御剤を主成分として懸濁重合法によって得られた真円度が0.93の非磁性トナーを比較用の非磁性トナーとした。この非磁性トナーの体積平均粒子径／個数平均粒子径は1.10、個数粒度分布における4 μm 以下の粒子は6%、体積平均粒子径は7.4 μm 、個数平均分子量(Mn)は7500であった。

【0021】実施例1～9及び比較例1～4で得られた非磁性トナーについて、市販のレーザービームプリンター(セイコーエプソン社製、LP-9200)を使用して、複写枚数の初期から50000枚までの画像特性(画像濃度、PCカプリ)、現像ローラー上の層形成性、ブレードへの融着状態を下記の方法で評価した。

(a) 層形成性

50000枚複写後に現像ローラー上のトナーの層形成状態を目視評価し、次のように判定した。

○：現像ローラー上のトナーに層ムラ、スジ、トナー落ちが全くない。

△：層ムラが僅かに確認できる。もしくはスジが2本以下。但し、トナー落ちはない。

×：層ムラ、トナー落ちがかなり認められる。もしくはスジが3本以上発生した。

(b) 融着状態

50000枚複写後に帶電ブレードの現像ローラーとの当接面をバキュームクリーナーで吸引後、目視評価し、次のように判定した。

○：トナーの融着は確認できない。

△：スポット状またはフィルミング状いずれか一方の融着が僅かに確認できる。

×：スポット状、フィルミング状いずれについても融着が確認できる。

【0022】(c) 画像濃度

20 ソリッド部(3×3cm)の画像濃度を反射濃度計(マクベス社製RD-914)で測定した。

(d) PCカプリ

感光体の非画像部に透明テープ(住友スリーエム社製メンディングテープ)を粘着したのち剥離したものを未使用のコピー用紙上に貼り付け、反射濃度計(マクベス社製RD-914)で測定した。その結果を表1に示す。表1から明らかなように、本発明の非磁性トナーはいずれも良好な現像特性、層形成性、耐融着性を持った優れたものであった。一方、比較例の場合は、いずれも層形成性、融着特性に問題を有するものであった。なお、比較例4では、初期の画像濃度は1.41、PCカプリは0.25であったが、約100枚複写したところでクリーニング不良が発生して画像汚れが生じたため複写試験を中止した。この結果、真円度が0.90より大きい非磁性トナーでは実用上問題があることが確認された。

【0023】

【表1】

	初 期		5 0 0 0 0 枚後			
	画像 濃度	P C カブリ	画像 濃度	P C カブリ	層形 成性	融着 状態
実施例 1	1.40	0.10	1.38	0.10	○	○
	2	1.41	0.10	1.40	0.11	○
	3	1.39	0.10	1.38	0.10	○
	4	1.45	0.09	1.41	0.10	○
	5	1.42	0.12	1.40	0.16	○
	6	1.42	0.09	1.39	0.12	○
	7	1.42	0.10	1.38	0.10	○
	8	1.44	0.08	1.40	0.11	○
	9	1.41	0.10	1.39	0.12	△
比較例 1	1.40	0.10	1.08	0.48	×	×
	2	1.41	0.09	1.27	0.14	△
	3	1.42	0.28	1.34	0.33	×

【0024】

【発明の効果】本発明の非磁性トナーを使用することに

より、複写機の層規制部、現像ローラー等にトナーの融着がなくなり、良好な現像特性を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 佐野 昭洋

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社
巴川製紙所技術研究所内